NEUE MYRTENOL-DERIVATE UND IHRE ROTATIONSDISPERSION

*

Verkürzte Fassung

der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALWIN HÉRITIER

aus Basel

1926.

BUCHDRUCKEREI HANS BÜHLER, PRATTELN

NEUE MYRTENOL-DERIVATE UND IHRE ROTATIONSDISPERSION

*

Verkürzte Fassung

der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALWIN HÉRITIER

aus Basel

BUCHDRUCKEREI HANS BÜHLER, PRATTELN

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

BASEL, den 23. Februar 1927.

Fr. Fichter, Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Herrn Alwin Héritier wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 23. Februar 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Februar 1927 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Optischer Teil erschienen in Liebigs Annalen, Bd. **459**, S. 171 bis 189, 1927.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit bildet ein neues Glied in der langen Reihe von Untersuchungen, die Rupe und seine Schüler über den Zusammenhang von optischem Drehungsvermögen und Molekülbau durchführten.

Schon vor längerer Zeit wurde von Rupe eine Reihe homologer Ester des Myrtenols[1]) beschrieben. Die Ester dieses stark optisch aktiven primären Alkohols mit aliphatischen und aromatischen Säuren zeigten eine geradezu erstaunliche Regelmässigkeit der optischen Konstanten.

	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$	$\lambda_0{}^2$	P. R. D.
Mittelwerte der Konstanten der Myrtenylester . .	1,96	670,3	0,03439	123,9

Dieser Befund lud zu weiteren Untersuchungen ein.

[1]) A. **409**, 327, 1915.

Theoretischer Teil

A. Optisch untersuchte Körper.

Ausgehend von dem aus dem Alkohol Myrtenol leicht rein zu gewinnenden Bromide (siehe Formeln S. *22* II. R = Br) sollten mit Hilfe der Grignardreaktion mit Aldehyden und Ketonen sekundäre Alkohole dargestellt werden, aus welchen unter Wasserabspaltung sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe hätten gewinnen lassen, deren polarimetrische Untersuchung von grossem Interesse gewesen wäre. Leider zeigte es sich, in Uebereinstimmung mit früher von Rupe auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen, dass Bromwasserstoffsäureester der hydrocyclyschen Alkohole die normale Grignardreaktion nicht oder nur in sehr seltenen Fällen geben, sondern stets die Wurtz-Fittigreaktion. Aber dieser andere Verlauf der Einwirkung von Magnesium auf Mytenylbromid ermöglichte es, neue Reihen von homologen Pinen-Kohlenwasserstoffen darzustellen, deren optische Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin wertvoll erschien.

Bekanntlich haben Lowry und Dixon schon vor längerer Zeit gezeigt, dass auf Grund der Drudeschen Formel beim Auftragen der reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen dann eine Gerade entsteht, wenn die Rotationsdispersion normal, und eine Kurve, wenn sie anormal ist. Man weiss aber, ebenfalls seit geraumer Zeit, dass diese Methode nicht ganz einwandfrei ist. In einer aus dem Physikalischen Institut der Universität Basel hervorgegangenen Arbeit hat A. Kretlow[1]) nachgewiesen, dass auch die Drudesche Formel einen «Gang» hat und nur eine Annäherungsformel ist. Verfährt man mit den spezifischen Drehungen der Myrtenylester nach Lowry und Dixon, so bekommt man sehr stark gekrümmte Linien, sie hätten demnach bedeutende Anomalie der Rotationsdispersion. Das wäre von vornherein nicht unmöglich, da im Myrtenol zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, deren Kurven der Rotationsdispersion so verlaufen könnten, dass die Resultante der optischen Superposition einen anormalen Verlauf nimmt.[2]) Dieser Auffassung steht aber die schon erwähnte grosse Uebereinstimmung der Konstanten entgegen, besonders auch des Dispersionsquotienten, der die durchaus normale Grösse von 1,96 besitzt. Wir benützen seit einiger Zeit zur Beurteilung der Rotationsdispersion eine einfache Formel zur Berechnung von λ_0^2, die wir als die «Endgliederformel» bezeichnen.

[1]) Z. f. wissensch. Photographie, Photophysik und Photochemie **23**, 233 (1925).

[2]) A. **440**, 215 (1924).

Stimmen die nach dieser neuen Formel berechneten λ_0^2 mit der nach der Formel von Akermann[1]) berechneten überein, so ist die Rotationsdispersion eine normale, stimmen sie nicht überein (Abweichungen in der 2. oder 3. Dezimale), so liegt Anomalie vor.

Wie folgende kleine Tabelle zeigt, besitzen die Myrtenylester nur eine Abweichung zwischen den beiden Berechnungen in der 4. Dezimale, ausserdem haben sie alle fast ganz übereinstimmende λ_0^2 und $\lambda\alpha$, und das aus

	λ_0^2 n. Drude-Akermann	λ_0^2 Endgliederformel
Myrtenol	0,03184	0,03156
Myrtenyl-buttersäureester . . .	0,03417	0,03463
Myrtenyl-capronsäureester . . .	0,0357	0,0354
Myrtenyl-crotonsäureester . . .	0,0359	0,0354
Myrtenyl-benzoesäureester . . .	0,0339	0,0340

diesen beiden Konstanten gebildete Produkt der Rotationsdispersion sämtlicher früher dargestellten Myrtenylester ist deshalb nicht anzuzweifeln.

Betrachtet man nun die neuen synthetischen homologen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst die 3 Alkylverbindungen, das Methyl-, das Aethyl- und das Propylderivat (II, R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7), so sieht man, dass diese eine neue Konstante für $\lambda\alpha$ haben, nämlich im Mittel 720. Der durchaus normale Dispersionsquotient von im Mittel 1,83, sowie die sehr kleinen, erst in der 4. Dezimale auftretenden Verschiedenheiten der beiden berechneten λ_0^2 beweisen zur Genüge, dass diese 3 Kohlenwasserstoffe normale Rotationsdispersion haben. Dasselbe ist der Fall mit Phenylmyrtenyl (II, R = C_6H_5). Dieser Körper hat merkwürdigerweise die gleichen Konstanten für $\lambda\alpha$ und λ_0^2 wie die Ester des Myrtenols. Die vollständige Uebereinstimmung der beiden berechneten λ_0^2 ist entscheidend für die vollkommen normale Rotationsdispersion. Trägt man übrigens nach Lowry und Dixon die reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen auf, so erhält man für diese 4 Körper ganz gerade Linien. Sobald aber das Phenylradikal sich weiter entfernt, so beginnt Anomalie der Rotationsdispersion aufzutreten. Sie ist noch nicht sehr stark ausgeprägt beim Benzylmyrtenyl (R = $—CH_2 . C_6H_5$) (Nr. 7 der polar. Tab. S. 21), das man vielleicht noch als normal bezeichnen darf, viel stärker beim zweiten Phenyl-äthylderivat (Nr. 9 der Tabelle) (II, R = $C_6H_5 . CH_2 . CH_2$ und noch stärker beim Phenyl-propylderivat (II, R = $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2$) (Nr. 10 der polar. Tabelle). Es geht das hervor aus den starken Divergenzen zwischen den nach den beiden Formeln berechneten λ_0^2 und den wenigstens für das zweite Phenyläthyl- und Phenyl-propylderivat ganz anormalen Dispersionsquotienten.

[1]) A. **420**, 1 (1924).

Dass die zunehmende Entfernung des Phenylrestes von den asymmetrischen Zentren Anomalie der Rotationsdispersion hervorruft, scheint auf den ersten Blick ganz seltsam und unerklärlich. Durch die schönen Arbeiten von Ruzicka sind die Ansichten über Ringbildung und Spannungstheorie wesentlich geändert worden, und es sei deshalb neuerdings auf einen schon mehrfach ausgesprochenen Gedanken [1]) hingewiesen, nämlich auf die Wirkung der Spiralbildung, der schraubenförmigen Anordnung von unverzweigten Seitenketten, wobei, wie Pickard, Kenyon und Hunter [2]), ferner Phillips [3]) unlängst in einer wertvollen Arbeit gezeigt haben, wenn es sich um unverzweigte aliphatische Ketten handelt, die erste Spiralbildung beim fünften Kohlenstoffatom vollendet ist, so dass dann bei optisch aktiven Körpern die regelmässige Aenderung des Drehungsvermögens eine Abweichung erleidet. So zeigen unter den Estern mehrerer optisch aktiver Alkohole die Propionate durchwegs anomales Drehungsvermögen, offenbar deswegen, weil infolge der Spiralbildung das erste asymmetrische Kohlenstoffatom durch das 5. Glied der Kette infolge einer Art von Ringbildung beeinflusst wird.[4]) An eine derartige Spiralbildung der Seitenketten des Pinenringes bei den unten beschriebenen Kohlenwasserstoffen wäre auch hier zu denken, wobei natürlich die Bildung der Spirale etwas anders verlaufen könnte als bei einfachen aliphatischen Ketten. Es kommt hier hauptsächlich auf die Stellung der Phenylgruppe an, welche infolge von Spiralbildung ihre Wirkung auf den aktiven Komplex des Pinens immer mehr bemerkbar macht, so dass hier eine gewisse Analogie mit den von Pickard und Kenyon beobachteten Erscheinungen zutage tritt.

Besonders stark zeigt sich die Anomalie der Rotationsdispersion bei den beiden ungesättigten Seitenketten, dem Phenyläthylen- (IV.) (Nr. 11 der Tabelle) und dem Phenylacetylenderivate (III. Nr. 12 der Tab.). Hier stehen die stark wirksamen ungesättigten Konjugationen der Phenylgruppe mit der doppelten oder dreifachen Bindung in der 1 : 5- bzw. 1 : 6-Stellung zum einen asymmetrischen Kohlenstoffatome des Pinenringes.

Interessant ist, dass das Phenyl-äthylmyrtenyl (Nr. 8 und 9 der Tabelle) das einzige bisher dargestellte Myrtenylderivat ist, das linksdrehend ist. Zwar wurden bei 2 Präparaten von getrennter Darstellung stark verschiedene Drehungen gefunden, jedoch waren sie beide linksdrehend. Es ist sehr auffallend, wie hier eine einzige homologe Verbindung mit ihrem Drehungsvorzeichen vollkommen aus der Reihe herausfällt. Die stärkste Anomalie der Rotationsdispersion zeigt der Aldehyd Myrtenal (II, R = CHO, Nr. 14 der Tabelle). Es liegt hier eine Konju-

---

[1]) A. **395**, 132—134 (1913). [2]) Am. Soc. **123**, 1 (1923).

[3]) Am Soc. **123**, 22 (1923).

[4]) Vgl. auch den Einfluss der Ringbildung auf das Drehungsvermögen. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 137.

gation zweier Doppelbindungen vor, welche direkt auf das benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom einwirkt, eine Erscheinung, welche, wie schon oft beobachtet, zur Anomalie führen kann.

Ganz normale Rotationsdispersion finden wir bei dem Keton Acetonylmyrtenyl (VI) (Nr. 13 der Tabelle). Wie Phenylmyrtenyl besitzt dieser Körper dieselben Konstanten wie die Myrtenylester (oder wie Myrtenol selbst).

Was die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konstitution betrifft, so erreicht keine Verbindung die Drehung des Myrtenols selbst (das gleiche ist auch der Fall bei den Myrtenylestern). Bei den 3 aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Drehung vom Methyl- zum Aethylderivat stark ab, was ja schon häufig beobachtet worden ist.[1]) Ebenso nimmt die Drehung vom Phenyl bis zum Phenethyl beträchtlich ab. Was fast regelmässig bei solchen homologen Reihen gefunden wurde, wird auch hier bestätigt: das Methylderivat dreht stärker als die entsprechende Phenylverbindung.

Eine Erklärung für die Erscheinung, dass sämtliche Ester des Myrtenols, auch die mit aromatischen Säuren, ganz normale Rotationsdispersion aufweisen, dürfte darin gefunden werden, dass wegen der ganz anderen Art der Bindung der Ketten an Sauerstoff die Spiralbildung in durchaus verschiedener Art verläuft. Zum Schlusse sei noch auf die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens des Aethylen- und Acethylen-

Exaltationstabelle[2]).

	Molekulare Exaltation				Spezifische Exaltation			
	M_α	M_D	M_β	H_β-H_α	M_α	M_D	M_β	H_β-H_α
Phenyläthyl-myrtenyl	+0,30	+0,30	+0,41	+0,16	+0,12	+0,12	+0,17	10,3%
Phenyläthylen-myrtenyl	+0,92	+0,94	—	—	+0,39	+0,40	—	—
Phenylacetylen-myrtenyl	+2,14	+2,21	+2,64	+0,59	+0,91	+0,94	+1,12	37,1%

[1]) A. **402**, 152 (1914); **409**, 332 (1915).

[2]) Bei der Berechnung der Molekularrefraktion wurde das Myrtenylradikal als $C_{10}H_{15}$ eingesetzt und für den 4-Ring des Bicyclus, entsprechend dem liebenswürdigen Rate von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. K. v. Auwers in Marburg, dem wir hiermit unsern verbindlichen Dank aussprechen, für $M\alpha$ und M_D ein Inkrement von +0,45 bzw. +0,48 zugefügt. Bei $M\beta$ berechneten wir das Inkrement mit +0,50.

Die polarimetrischen Messungen wurden gemeinsam mit Frl. Dr. M. Schärer, erste Assistentin des Chemischen Instituts der Universität Basel, und die Berechnungen mit Herrn Privatdozent Dr. Fr. Bürki durchgeführt; beiden danke ich für ihr Entgegenkommen bestens.

derivates im Vergleiche mit der Phenyl-äthylverbindung hingewiesen (vgl. Exaltationstabelle Seite 7). Der Sättigungsgrad wirkt sich sehr deutlich in der gesteigerten molekularen Exaltation aus.

B. Optisch nicht untersuchte Körper.

Bei der Darstellung von Aminen aus Halogenid und Ammoniak bildet sich in vielen Fällen nicht nur primäres Amin, sondern durch Inreaktiontreten eines zweiten, dritten oder gar vierten Halogenidmoleküls auch sekundäre, teriäre und quaternäre Base, resp. deren Salze. Malbots Untersuchungen ergaben, dass die Menge der primären Base sich in der aliphatischen Reihe um so mehr vermindert, als das Alkoholradikal komplizierter wird. (In der Propylreihe ein Fünftel, in der Isobutylreihe ein Zehntel, in der Isoamylreihe nur ein äusserst geringer Teil der insgesamt entstehenden Basen). In der aromatischen Reihe liegen die Verhältnisse so, dass z. B. Benzylchlorid, seine Substitutionsprodukte und Homologen neben sekundärem und tertiärem Amin nur wenig oder gar kein primäres ergeben.

Die Terpenhalogenide verhalten sich ganz ähnlich wie die höheren aliphatischen und aromatischen Halogenide. Myrtenylbromid bildet schon bei Zimmertemperatur und längerer Einwirkung mit überschüssigem Ammoniak ausschliesslich tertiäres Myrtenylamin (IX), wie die negativen Nachweisversuche (Isonitrilreaktion für primäre und Nitrosoreaktion für sekundäre Base) ergaben.

Um primäres Myrtenylamin (VIII) zu erhalten, musste deshalb der bekannte von Gräbe und Pictet (1), sowie Gabriel (2) mit Erfolg benutzte Umweg über das Phtalimidkalium eingeschlagen werden. Mit Rücksicht auf die grosse Empfindlichkeit des Terpenbicyclus kam eine Aufspaltung der Myrtenylphtalaminsäure mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 190—200° nicht in Betracht. Aber auch die für die Myrtenylphtalaminsäure nach verschiedenen vorsichtigeren Versuchen gewählte gelinde, aus dem experimentellen Teil ersichtliche Spaltmethode erwies sich als ungeeignet.

Myrtenylnitril (II, R = CN), das ich anfangs in verdünnter alkoholischer Lösung aus Myrtenylbromid und gepulvertem Kaliumcyanid darstellte, ergab offenbar infolge der durch partielle Hydrolyse des Kaliumcyanids entstehenden alkalischen Reaktion unbefriedigende Ausbeuten. Durch Anwendung absoluten Alkoholes stieg dann die Ausbeute von 80 auf 90 %.

---

1) B. **17**, 1173.
2) B. **20**, 2225.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des reinen Myrtenols.

Als Rohmaterial diente eine Fraktion von französischem Myrtenöl vom Siedep.$_{10}$ 95—105°.[1]) Das natürliche Oel hatte einen Estergehalt von 64 Proc. Die Verseifung geschah durch 1stündiges Kochen mit einem Ueberschuss an n/$_5$-methylalkoholischem Kaliumhydroxyd. Die Reinigung erfolgte nach Semmler und Bartelt.[2]) Nur wurde bei der Veresterung mit Phtalsäureanhydrid kein Lösungsmittel angewandt, sondern mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid 5 Stunden auf 130° unter beständigem Rühren erwärmt. Dann goss man den dickflüssigen Brei in eine Schale und liess unter Rühren erkalten. Nun wurde in Natriumcarbonat aufgelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure Phtalestersäure neben etwas Phtalsäure ausgefällt. Nach Semmler und Bartelt sollte die Estersäure durch Umkrystallisieren aus Benzin rein erhalten werden. Dies war mir aber nicht möglich, dagegen gelang eine Reinigung über das Calciumsalz. Die neutralisierte Lösung von myrtenylphtalsaurem Natrium aus 100 g Rohöl wurde auf 4 Liter verdünnt und mit einem kleinen Ueberschuss von Calciumchloridlösung unter Umrühren versetzt. Das weisse, amorphe Calciumsalz wurde abgesogen und mit Wasser ausgewaschen, das aus dem Salze mit Chlorwasserstoff isolierte Myrtenylphtalat zeigte dann schon nach dem ersten Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzp. 109—110°, während nach Semmler und Bartelt der Schmelzpunkt des reinen Phtalates bei 114—115° liegt. Zur Gewinnung des Myrtenols wurde nach Zusatz eines geringen Ueberschusses 10 proc. Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Das reine Myrtenol kochte zwischen 100 und 101$_{11}$°, schon nach dem ersten Fraktionieren mit einer kleinen Kolonne zeigte das Oel die Drehung $[\alpha]D = 45{,}5—45{,}9°$, während das ganz reine Myrtenol $[\alpha]D = 46{,}49°$ zeigt. Die Ausbeute an Myrtenol betrug 25 Proc. des verarbeiteten Rohöles.

Myrtenylbromid (II, R = Br).

12 g Myrtenol, gelöst in absolutem Aether, versetzte man tropfenweise mit 14 g Phosphortribromid und erwärmte nach beendigter Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden. Dann wurde von der phosphorigen Säure abdekantiert. Nach dem Abdekantieren wurde die ätherische Lösung vorsichtig mit Eiswasser (unter Aufsetzen eines Kühlers) durchgeschüttelt, dann mit Bicarbonat gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das reine Myrthenylbromid siedet unter 9 mm Druck bei 93°.

---

[1]) Wir konnten dieses Oel von der Soc. des Produits de Synthèse «*Sopros*», Mantes s./S. (Seine et Oise) beziehen.

[2]) B. **40**, 1365 (1907).

$[\alpha]_D = 32{,}31°$. Klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch. Färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb.

0,2795 g Subst.: 0,2445 g AgBr.

$C_{10}H_{15}Br$	Ber. Br 37,16		Gef. Br 37,23

B. Einwirkung von Magnesium auf Myrtenylbromid.

Dimyrtenyl (VII).

Dieser Körper lässt sich bequem in einer Ausbeute von 80 Proc. erhalten, wenn man zu Magnesium in Aether trockenes Myrtenylbromid unter gelindem Erwärmen hinzutropfen lässt und schliesslich noch 1 Stunde auf dem Wasserbade kocht. Nach der üblichen Aufarbeitung geht beim Destillieren des Reaktionsproduktes unter 10 mm Druck zunächst ein kleiner Vorlauf über, der hauptsächlich aus Pinen besteht, dann kommt von 170° an die Hauptfraktion. Nach mehrfachem Durchfraktionieren ist der Kohlenwasserstoff halogenfrei. Er siedet von 173—174_{10}° und bildet ein klares, farbloses Oel von schwach süsslichem, aromatischem Geruch.

0,1219 g Subst.: 0,3951 g CO_2, 0,1186 g H_2O. — 0,1264 g Subst.: 0,4108 g CO_2, 0,1256 g H_2O.

$C_{20}H_{30}$	Ber. C 88,81		H 11,19
	Gef. „ 88,42, 88,66		„ 10,89, 11,12

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9521$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	°	°	°	°	°
α	+ 5,518	6,566	7,372	8,175	8,480
$[\alpha]$	+11,593	13,793	15,487	17,174	17,814

C. Kohlenwasserstoff-Synthesen.

Methylmyrtenyl (II, R = CH_3).

Zu einer aus 28,5 g Methyljodid, 150 g Aether und 4,8 g Magnesiumspänen hergestellten Lösung von Magnesiummethyljodid, welche unter Luftabschluss von kleinen Mengen unverbrauchten Metalls abdekantiert worden war, liess man langsam Myrtenylbromid hinzutropfen und zwar so, dass auf 2 Mol.-Gew. Methyljodid 1 Mol.- Gew. Bromid kam. Die Reaktion verläuft nach kurzem Anwärmen lebhaft spontan weiter, bis alles Bromid zugefügt ist. Dann wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck fraktioniert (730 mm). Von 175—185° gingen 11 g einer farblosen Flüssigkeit über, welche sich als halogenhaltig erwies, Rückstand war 1 g gelbes, weiches Harz. Durch Fraktionieren allein liess sich die Substanz nicht halogenfrei erhalten. Deswegen wurde

sie unter einem Druck von 62 mm über einigen Stückchen metallischen Natriums destilliert, wobei die Hauptmenge, 8,9 g, von 95,5—96,5 ° überging. Der Körper war jetzt halogenfrei. Nach mehrmaligem Fraktionieren, wobei immer ein kleiner Vor- und Nachlauf abgetrennt wurden, zeigte der Körper eine konstante Drehung. Er siedet in reinster Form unter 62 mm Druck bei 95,5—96 ° und bildet eine leicht bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von scharfem, pinenartigem Geruch.

0,1191 g Subst.: 0,3834 g CO_2, 0,1323 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$	Ber. C 87,92	H 12,08
	Gef. „ 87,80	„ 12,15

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20 °. $d^{20}_4 = 0{,}8697$

	C	Ca	Na	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	o	o	o	o	o	o
a	+11,788	13,410	14,767	17,285	19,853	21,961
$[a]$	+27,109	30,840	33,962	39,750	45,655	50,503

Aethylmyrtenyl (II, R = C_2H_5).

Aethylmyrtenyl wurde genau in derselben Weise mit Aethylmagnesiumbromid und Myrtenylbromid dargestellt wie die Methylverbindung. Auf 1 Mol Myrtenylbromid kamen 2 Mol des Magnesiumsalzes. Das in einer Ausbeute von 84,5 Proc. der Theorie entstandene rohe Derivat konnte durch Destillieren über Natrium vollkommen halogenfrei erhalten werden. Leicht bewegliche, stark lichtbrechende klare Flüssigkeit. Siedep.$_{10}$ 73 bis 73,5 °.

0,0588 g Subst.: 0,1884 g CO_2, 0,0638 g H_2O. — 0,2032 g Subst.: 0,6522 g CO_2, 0,2204 g H_2O.

$C_{12}H_{20}$	Ber. C 87,72	H 12,28
	Gef. „ 87,41, 87,56	„ 12,14, 12,14

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20 °. $d^{20}_4 = 0{,}8663$

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5823	5463	5086	4861
	o	o	o	o	o
a	+ 7,683	9,516	11,041	12,884	13,886
$[a]$	+17,738	21,970	25,492	29,746	32,060

n-Propylmyrtenyl (II, R = C_3H_7).

Das ebenso wie die vorhergehenden Körper dargestellte, in einer Ausbeute von 81 Proc. d. Th. erhaltene Propylderivat kochte nach dem Fraktionieren über Natrium unter 10 mm von 88—89 °. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Geruch an Pinen erinnernd.

0,1040 g Subst.: 0,3342 g CO_2, 0,1143 g H_2O. — 0,1031 g Subst.: 0,3305 g CO_2, 0,1138 g H_2O. — 0,2558 g Subst.: 0,8221 g CO_2, 0,2825 g H_2O.

$C_{13}H_{22}$	Ber. C 87,55	H 12,45
	Gef. „ 87,67, 87,45, 87,65	„ 12,30, 12,35, 12,36.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}8624$

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
α	+ 7,481	8,483	9,328	10,838	12,376	13,639
$[\alpha]$	+17,349	19,673	21,632	25,134	28,701	31,631

Phenylmyrtenyl (II, R = C_6H_5).

11 g Brombenzol, 1,9 g Magnesium wurden in 80 g Aether miteinander in Reaktion gebracht. Zu dieser Lösung liess man langsam 10 g Myrtenylbromid tropfen. Ist die Reaktion durch gelindes Erwärmen eingeleitet, so verläuft sie dann ohne Wärmezufuhr bis zu Ende. Schliesslich wurde eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Neben einem unbedeutenden Vorlauf und Nachlauf wurden 9,35 g eines von 138—141° bei 12 mm Druck siedenden Oeles erhalten, das, weil etwas halogenhaltig, über Natrium destilliert werden musste. Das Ergebnis waren 6,6 g ganz reines Produkt, ein farbloses, ziemlich leicht flüssiges Oel von aromatischem, angenehmem Geruch, nicht ganz leicht löslich in Alkohol.

0,1009 g Subst.: 0,3341 g CO_2, 0,0848 g H_2O.

$C_{16}H_{20}$	Ber.	C 90,50	H 9,50
	Gef.	„ 90,33	„ 9,41

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9712$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
α	+11,292	12,928	14,318	16,907	19,663	21,965
$[\alpha]$	+23,256	26,624	29,486	34,819	40,495	45,234

Benzylmyrtenyl (II, R = $C_6H_5CH_2$).

Aus 15,3 g Benzylchlorid, 2,75 g Magnesium in 100 ccm Aether wurde das Grignardsalz dargestellt, wobei unter Eiskühlung gearbeitet wurde, um die Bildung von Diphenyläthan nach Möglichkeit zu unterdrücken. Zu der sorgfältig vom Magnesium abdekantierten Lösung liess man 16 g Myrtenylbromid tropfen. Die Reaktion war lebhaft bis zum Ende. Neben einem 3,0 g betragenden Vorlauf wurden unter 9 mm Druck 16,3 g Hauptfraktion erhalten vom Siedep. 140—148°. Das Produkt war halogenfrei, doch musste noch 4mal sorgfältig fraktioniert werden, bis eine unter 10 mm Druck von 151—152° konstant siedende Substanz erhalten werden konnte. Ziemlich leichtflüssiges, farbloses Oel, Geruch schwach süsslich, etwas an Benzaldehyd erinnernd.

0,1516 g Subst.: 0,5034 g CO_2, 0,1302 g H_2O. 0,1448 g Subst.: 0,4786 g CO_2, 0,1245 g H_2O.

$C_{17}H_{22}$	Ber.	C 90,19	H 9,81
	Gef.	„ 90,59, 90,17	„ 9,61, 9,62.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9633$

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
α	+ 6,248	7,093	7,794	9,116	10,4565	11,532
$[\alpha]$	+12,972	14,726	16,182	18,927	21,710	23,943

Phenyl-äthylmyrtenyl (II, $R = C_6H_5 . CH_2 . CH_2$).

10,8 g Phenyl-äthylbromid[1]), 1,6 g Magnesiumspäne und 80 ccm Aether, zu der Lösung des Magnesiumsalzes liess man 10 g Myrtenylbromid langsam zutropfen. Die nach dem Anwärmen eingetretene spontane Reaktion war lebhaft und dauerte bis zum Ende der Reaktion. Das Hauptprodukt der Synthese war ein unter 10 mm Druck von 165,5—168° destillierendes Oel (9,7 g). Nach dem Destillieren über Natrium war der Körper halogenfrei geworden und kochte dann unter 10 mm Druck von 166—167°. Schwach aromatisch riechendes, klares Oel, in Alkohol nicht ganz leicht löslich.

0,1524 g Subst.: 0,5028 g CO_2, 0,1262 g H_2O. — 0,1472 g Subst.: 0,4841 g CO_2, 0,1319 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber.	C 89,93	H 10,07
	Gef.	„ 90,01, 89,72	„ 9,27, 9,80

Polarisation von I im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9574$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	°	°	°	°	°
α	— 5,595	7,313	8,963	11,188	12,550
$[\alpha]$	—11,687	15,276	18,723	23,370	26,216

Mit Rücksicht auf das überraschende Verhalten des Körpers in optischer Beziehung (l-Drehung) wurde die Substanz noch einmal synthetisiert, wobei aus 15 g Myrthenylbromid 10,7 des reinen, sorgfältig fraktionierten Körpers (Präp. II) erhalten wurden. Siedep. bei 10,5 mm 167,5—168°.

0,13825 g Subst.: 0,4570 g CO_2, 0,1223 g H_2O. — 0,1777 g Subst.: 0,5863 g CO_2, 0,1567 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber.	C 89,93	H 10,07
	Gef.	„ 90,18, 90,01	„ 9,90, 9,87.

Der Körper wurde nochmals über Natrium destilliert und polarisiert.

Polarisation von II im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9574$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
α	— 1,566	1,871	2,192	2,841	3,648	4,3985
$[\alpha]$	— 3,271	3,9082	4,5787	5,9343	7,620	9,1877

[1]) *Rupe* u. *Wolfsleben*, Ann. **395**, 111 (1913).

Refraktion von II. $t = 20°$, $d^{20}_4 = 0{,}9574$.
(Grosses *Pulfrich*sches Refractometer, Prisma 1 b.)

		M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$
$n\alpha = 1{,}52715$	gef.	77,14	77,63	78,85	1,71
$nD = 1{,}53116$	ber.	76,84	77,33	78,44	1,55
$n\beta = 1{,}54119$	E M	+0,30	+0,30	+0,41	+ 0,16
	$E\Sigma$	+0,12	+0,12	+0,17	10,3%

Phenyl-propyl-myrtenyl (II, R = $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2$).

20,8 g Phenylpropylbromid [1]), 2,5 g Magnesium, 100 ccm Aether und 15 g Myrtenylbromid wurden miteinander in Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief nach dem Anwärmen auf 30° etwas träge und kam nach einer halben Stunde zum Stillstand. Darauf wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Neben einem 4 g betragenden Vorlauf erhielten wir 17,5 g eines unter 9 mm von 171—180° siedenden Körpers. Nach zweimaliger Destillation war er halogenfrei und zeigte im 0,5 dm-Rohr die optische Drehung $\alpha D + 2{,}41°$. Nach mehrfach wiederholter Destillation, wobei grössere Vor- und Nachläufe abgetrennt wurden, lag ein Produkt vor, das unter 10 mm Druck von 182,5—183,5° kochte und die Drehung $\alpha D + 2{,}36°$ zeigte. Nahezu farbloses Oel, Geruch an Hyazinthen erinnernd. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,1596 g Subst.: 0,5259 g CO_2, 0,1446 g H_2O. — 0,1633 g Subst.: 0,5398 g CO_2, 0,1490 g H_2O.

$C_{19}H_{26}$	Ber.	C 89,69	H 10,31
	Gef.	„ 89,89, 89,68	„ 10,14, 10,21

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9522$.

	C	Ca	Na	Hg	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
a	+ 1,917	2,168	2,360	2,641	2,931	3,103
$[a]$	+ 4,026	4,555	4,957	5,547	6,156	6,517

Phenyl-äthylen-Myrtenyl (IV).

Zur Gewinnung des Phenyläthylenderivates musste ich von dem nachher zu beschreibenden Phenyl-acethylen-myrtenyl ausgehen, welches nach der in unserm Laboratorium schon mehrfach benutzten Methode von Straus [2]) reduziert wurde. — 10 g reines Phenyl-acethylen-myrtenyl wurden rückfliessend in einer Mischung von 100 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 75 Stunden lang gekocht. Während dieser Zeit gab man 4mal 10 g frisch bereitetes Zink-Kupferpaar zu, gegen den Schluss der Reaktion musste

[1]) *Rupe* u. *Bürgin*, B. **43**, 177 (1910)

[2]) A. **342**, 190 u. 238 (1905). Ich habe zahlreiche Versuche ausgeführt, den Körper aus ω-Bromstyrol-Magnesium und Myrtenylbromid darzustellen. Das war aber nicht möglich, weil es nicht gelang, den gesuchten Körper von dem immer als Hauptprodukt entstandenen Trans-Diphenyl-butadien abzutrennen.

man noch 20 ccm Alkohol zufügen. Der Alkohol wurde dann unter Benutzung eines Linnemannschen Aufsatzes grösstenteils abdestilliert, der Kolbenrückstand sorgfältig mit Aether extrahiert, ebenso wurde der Zinkschlamm mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Destillieren unter 9,5 mm Druck wurde als Hauptprodukt eine Fraktion von 166—168° erhalten. Da sie aber noch zinkhaltig war, wurde sie rasch mit verdünnter kalter Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann mit Soda gewaschen. Nach 3maligem Durchfraktionieren wurde ein Präparat gewonnen, welches unter 10 mm Druck von 167,5 bis 168,5° überdestillierte. Klares, farbloses, geruchloses Oel.

0,1558 g Subst.: 0,5141 g CO_2, 0,1320 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 0,4687 g CO_2, 0,1179 g H_2O.

$C_{18}H_{22}$	Ber.	C 90,69	H 9,31
	Gef.	„ 90,02, 89,98	„ 9,48, 9,29

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d^{20}_4 = 0{,}9683$

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	°	°	°	°	°
α	+ 5,258	6,318	7,068	7,861	8,110
$[\alpha]$	+10,860	13,050	14,599	16,238	16,751

Refraktion. $t = 20°$, $d^{20}_4 = 0{,}9683$.

		M_α	M_D
$n\alpha = 1{,}54074$	gef.	77,26	77,81
$nD = 1{,}54534$	ber.	76,34	76,87
	E.M.	+0,92	+0,94
	$E\Sigma$	+0,39	+0,40

Phenyl-acethylen-myrtenyl (III).

Phenylacetylen wurde nach der von Rupe und Rinderknecht[1]) ausgearbeiteten Vorschrift von Hessler[2]) dargestellt. Siedepunkt bei 72—73°. Phenyl-acetylen-magnesiumbromid wurde in bekannter Weise erhalten durch Eintropfenlassen von 7,12 g Phenylacetylen zu einer Lösung von Aethylmagnesiumbromid aus 9,63 g Aethylbromid, 1,9 g Magnesium und 50 ccm Aether. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 2 Mol Phenyl-acethylen-magnesium-bromid liess ich 18 g Myrtenylbromid zutropfen (2 Mol Magnesiumsalz auf 1 Mol Bromid). Nach kurzem Anwärmen verläuft die Reaktion spontan bis zu Ende, worauf noch 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht wird. Bei der Destillation unter 12,5 mm Druck wurde von 53—180° ein 3 g betragender Vorlauf erhalten, bestehend aus Phenyl-acetylen, Myrtenylbromid und Dimyrtenyl (diese Zahlen gelten für einen Ansatz von 10 g Myrtenylbromid); von 182—186° gingen 6,65 g eines dickflüssigen gelben Oeles über. Bei Verwendung grösserer Mengen konnten die Ausbeuten an Rohprodukt bis 95 Proc. gebracht wer-

[1]) A. **442**, 66 (1925). [2]) Am. Soc. **44**, 425 (1922)

den. Nach mehrfachem Destillieren durch eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne konnte der Körper vollkommen halogenfrei erhalten werden. Er kochte von 177,5—178,5 ° / 10 mm und bildete ein gelbliches Oel. Zur vollkommenen Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff im Hochvakuum destilliert. Beim Vakuum des erlöschenden Kathodenlichtes wurde zunächst ein Vorlauf von 85—89 ° abgetrennt und darauf eine Hauptfraktion gewonnen vom Siedep. 89—90 °. Ziemlich dickflüssiges, gelbliches Oel von süsslichem Geruch. Die Substanz polymerisiert sich bald beim Aufbewahren auch im Dunkeln, sodass bei späterer Destillation beträchtliche Harzmengen zurückbleiben.

0,1754 g Subst.: 0,5851 g CO_2, 0,1317 g H_2O — 0,2862 g Subst.: 0,9553 g CO_2, 0,2201 g H_2O.

$C_{18}H_{20}$	Ber.	C 91,46	H 8,54
	Gef.	„ 91,00, 91,06	„ 8,40, 8,61.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20 °. $d^{20}_4 = 0{,}9896$.

	C	Na	Hg	Cu	F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	°	°	°	°	°
α	+ 7,710	9,265	10,4115	11,5825	12,0805
$[\alpha]$	+15,582	18,725	21,041	23,408	24,415

Refraktion. $t = 20$ °. $d^{20}_4 = 0{,}9896$.

		M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$
$n\alpha = 1{,}55804$	gef.	76,94	77,54	79,12	2,18
$nD = 1{,}56336$	ber.	74,80	75,33	76,48	1,59
$n\beta = 1{,}57735$	E.M.	+2,14	+2,21	+2,64	+0,59
	$E\Sigma$	+0,91	+0,94	+1,12	37,1 %

D. Sauerstoffhaltige Myrtenolderivate.

Myrtenyl-acetessigester (V).

Zu 19,5 g Acetessigester, vermischt mit 100 ccm Aether, fügte ich eine Lösung von 4 g Natrium in 130 ccm Alkohol. Dann liess ich 21,5 g Myrtenylbromid ziemlich rasch hinzufliessen und kochte noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei beständig gerührt wurde, um das heftige Stossen zu verhindern. Nun wurde der Aether unter Benutzung eines Linnemann schen Aufsatzes abgedampft, worauf nochmals eine Stunde gekocht wurde. Dann destillierte ich wiederum mit einer Kolonne den grössten Teil des Alkohols ab u. extrahierte den Rückstand gründlich mit Aether. Nach der Aufarbeitung über das Semicarbazon wurde destilliert. Von 65—120 °/12 mm gingen 4,1 g Acetessigester und Myrtenylbromid über, von 155—163 ° 16,1 g der Hauptfraktion, von 163—165 ° 1,1 g eines gelblichen Nachlaufes. Nach mehrmaligem Fraktionieren besass der reine, halogenfreie Myrtenylacetessigester den Siedepunkt 162—163,5 ° / 11 mm. Er bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm fruchtartig und nach Cedernholz riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

0,1375 g Subst.: 0,3670 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

$C_{16}H_{24}.O_3$	Ber. C 72,67	H 9,15
	Gef. „ 72,80	„ 9,16

Schüttelt man den Ester mit Natronlauge, so fällt schnell das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz aus.

Semicarbazon. Das Semicarbazon dieses Ketoesters scheidet sich bald krystallinisch ab, wenn man zur Lösung des Esters in wenig Alkohol eine konz. Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat setzt. Nach zweitägigem Stehen vermischt man mit Wasser, das Semicarbazid fällt zunächst wachsartig aus, um jedoch bald krystallin zu werden. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält glänzende, farblose, vom Krystallisationszentrum aus strahlenförmig anschliessende feine Nadeln. Schmelzp. 122,2°. Ausbeute theoretisch.

0,1398 g Subst.: 17,0 ccm N_2 (736 mm, 14°).

$C_{17}H_{27}O_3N_3$	Ber. N 13,08	Gef. N 13,06.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Oxalsäure der reine Ester gewonnen.

Homomyrtenylmethylketon (VI).

10 g des Esters, vermischt mit 50 ccm Alkohol und 90 ccm 10-proc. Natronlauge, erhitzte ich 1 Stunde lang auf siedendem Wasserbade. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, ausgeäthert, der Aether mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das rohe Keton in das Semicarbazon verwandelt, das in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es seidenglänzende, farblose, dünne, mehrere Millimeter lange Nädelchen vom Schmelzp. 173°.

0,1970 g Subst.: 29,40 ccm N_2 (736 mm, 16°).

$C_{14}H_{23}ON_3$	Ber. N 16,86	Gef. N 16,76.

Die Spaltung des Semicarbazons geschah vermittels Oxalsäure und Wasserdampfdestillation. Das ganz reine Keton siedet von 127—129° / 12,5 mm. Farbloses Oel von angenehmem, frischem, an Cedern erinnerndem Geruch.

0,1203 g Subst.: 0,3571 g CO_2, 0,1103 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber. C 81,18	H 10,49
	Gef. „ 80,98	„ 10,26

Polarisation. 0,5 dm-Rohr bei 20° d^{20}_4 = 0,9516.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	o	o	o	o	o	o
a	+ 9,076	11,444	12,713	15,027	17,453	19,473
$[a]$	+20,967	24,052	26,719	31,583	36,682	40,922

Myrtenal (II, R = CHO).

Der Aldehyd Myrtenal wurde seinerzeit schon von Semmler und Bartelt dargestellt durch Oxydation von Myrtenol mit Chromsäure. Ich hielt mich im wesentlichen an diese Vorschrift und modifizierte sie nur insofern, als ich zur Beendigung der Reaktion nicht 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmte, sondern über Nacht bei Zimmertemperatur stehen liess. Ich erhielt so ein Rohprodukt von 84 Proc. der theoret. Ausbeute vom Siedep. 93—101° unter 12 mm Druck. Die Substanz war aber noch sehr unrein und musste zunächst über das Semicarbazon gereinigt werden. Die Ausbeute an diesem liess sehr zu wünschen übrig. Aus 10,4 g des rohen Aldehydes entstanden 8 g Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol seidenglänzende, weisse, feine Nadeln bildete, welche den von Semmler und Bartelt angegebenen Schmelzpunkt von 229—230° hatten. Die Spaltung des Semicarbazons erfolgte glatt mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampfdestillation. Der noch mehrfach destillierte ganz reine Aldehyd kochte bei 91,75—92°/12,5 mm. Farbloses, ziemlich flüchtiges Oel, von frischem, an Zimtaldehyd erinnerndem Geruch. An der Luft verharzt der Aldehyd rasch.

0,2736 g Subst.: 0,7948 g CO_2, 0,2236 g H_2O. — 0,1380 g Subst.: 0,4015 g CO_2, 0,1157 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,94	H 9,40
		„ 79,25, 79,37	„ 9,15, 9,38.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20° d^{20}_4 = 0,9898.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	°	°	°	°	°	°
α	+ 6,457	7,298	7,761	8,648	9,267	9,535
$[\alpha]$	+13,046	14,746	15,682	17,475	18,724	19,265

Die nicht ganz befriedigend stimmenden Analysenzahlen rühren zweifellos davon her, dass trotz sorgfältigstem Arbeiten der Körper Gelegenheit hatte, sich etwas zu oxydieren.

Homomyrtensäure (II, R = COOH).

Die Verseifung des weiter unten beschriebenen Myrtenylnitrils zur Homomyrtensäure verläuft schwer. Auf 6,25 g Myrtenylcyanid kamen 25 ccm Alkohol und 25 g gepulvertes Kaliumhydroxyd. Nach zwölfstündigem Erhitzen wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether gewaschen, dann die Homomyrtensäure aus der Kaliumhomomyrtenat-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Die über das Calciumsalz (in heissem Wasser schwer lösliche, mattweisse Nadeln) gereinigte, in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösliche Säure ist ein zähes, leicht gelblich gefärbtes, schwach süsslich riechendes Oel vom Sdp.$_{13}$ 160,5—162°. Rohausbeute 73%.

0,1454 g Subst.: 0,3906 g CO_2 und 0,1146 g H_2O

$C_{11}H_{16}O_2$	Ber.	C 73,28	H 8,95
	Gef.	C 73,29	„ 8,82

E. Stickstoffhaltige Myrtenolderivate.

Tertiäres Myrtenylamin (IX).

15 g Myrtenylbromid und 150 cm^3 Aether wurden in einer starken Stöpselflasche bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Das Gemisch blieb einige Tage bei Zimmertemperatur in geschlossener Flasche stehen, um nochmals mit Ammoniak saturiert zu werden. Nach dem Reinigen und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ergab sich die tertiäre Base als lange, farblose, glänzende Nadeln vom Smp. 98,5°. Gut löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,1351 g Subst.: 4,30 cm^3 N_2 (738 mm, 15°)

$C_{30}H_{45}N$	Ber.	N 3,34	Gef. N 3,60.

Die tertiäre Base, in absolutem Alkohol gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt, bildet ein in Chloroform, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff lösliches und bei 201—203° schmelzendes, sich an der Feuchtigkeit der Luft leicht zersetzendes Chlorhydrat.

0,1303 g Subst.: 0,0434 g AgCl

$C_{30}H_{46}NCl$	Ber.	Cl 7,78	Gef. Cl 8,24

Primäres Myrtenylamin (VIII).

Aus den im theoretischen Teil unter B. angeführten Gründen wurde folgender Umweg eingeschlagen: Von 10,75 g Myrtenylbromid, 12 g Phtalimidkalium und 100 ccm absolutem Alkohol wurde nach neunstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und der zurückbleibende Krystallbrei durch Digerieren mit gesättigter Sodalösung von Phtalimidresten befreit. Aus Benzin (Fraktion 85—110°) umkristallisiert, ergaben sich 10 g Myrtenylphtalimid in Form seidenglänzender, bis zu zwei cm langer, lanzettlicher, in Aether und Alkohol leicht, in Benzin, Ligroin und Petroläther schwer löslicher Nadeln vom Smp. 99—100°.

0,2264 g Subst.: 10,0 ccm N_2 (745 mm, 14°)

$C_{18}H_{19}O_2N$	Ber.	N 4,98	Gef. N 5,06

Durch Behandeln des Myrthenylphtalimids mit fünffach normalem methylalkoholischem Kali entstand bei Zimmertemperatur eine klare Lösung des myrtenylphtalaminsauren Kalium, aus der sich die freie Myrtenylphtalaminsäure beim Zusatz von verdünnter Salzsäure als weisser Krystallfilz ausschied. Aus heissem Alkohol liess sich die reine Säure durch Zusatz von Wasser als seidenfeine, weiss glänzende, mehrere Zentimeter lange Krystallfädchen vom Smp. 145—146° ausscheiden.

0,2068 g Subst. 8,72 ccm N_2 (736 mm, 12°)

$C_{18}H_{21}O_3N$	Ber.	N 4,68	Gef. N 4,82

Das mit Hilfe von etwas Sodalösung erhaltene und aus Wasser umkrystallisierte myrtenylphtalaminsaure Natrium bildet feine, weisse Nädelchen, die von 223—227° unter Bräunung schmelzen.

Die Verseifung der Myrtenylphtalaminsäure gelang auch mit ca. 15-prozentiger Salzsäure und durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nur sehr unbefriedigend, da Hand in Hand mit der schwierig verlaufenden Aufspaltung eine bedeutende Harzbildung vorsichging. Nach dem Versetzen des Reaktionsgemisches mit ca. 15 %iger Natronlauge, Ausäthern u. s. w., konnten nur wenige g der bitter riechenden, unter 10 mm Druck zwischen 120—123° als zähe, gelblichbraune, grünfluoreszierende Flüssigkeit übergehenden Base erhalten werden. Die Identifizierung des primären Myrtenylamins geschah mit Hilfe von Phenylsenföl, das sich unter Selbsterwärmung und Bildung von Myrtenylphenylthioharnstoff (weissliche, sandige Krystalle) anlagerte.

Mrtenylnitril (II, R = CN).

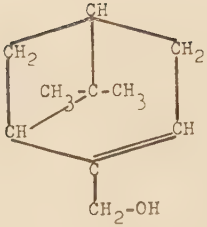
10 g Myrtenylbromid, 75 ccm absoluter Alkohol und 4,6 g gepulvertes Kaliumcyanid hielt man während sechs Stunden unter schnellem Rühren im Sieden; dann wurde Wasser zugesetzt, in Aether aufgenommen und unter Verwendung einer Raschig'schen Kolonne im Vacuum destilliert. Das reine, stark lichtbrechende, farblose, im Geruch etwas an Blausäure erinnernde Myrtenylcyanid siedet bei 123,5—124° / 11 mm. Ausbeute 90 %.

0,1996 g Subst. 15,14 ccm N_2 (743 mm, 14°)
$C_{11}H_{15}N$ Ber. N 8,69 Gef. N 8,68.

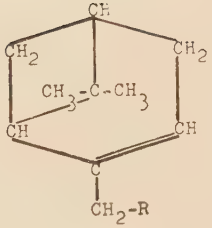
Verseifung des Nitrils zur Homomyrtensäure siehe unter D. sauerstoffhaltige Myrtenolderivate.

Polarimetrische Tabelle.

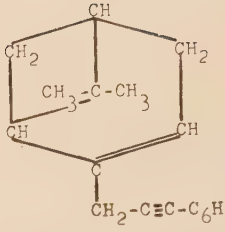
		d_4^{20}	$[\alpha]_D^0$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	K	$\lambda_0{}^2$		$\lambda\alpha$	P. R. D.
						nach Drude-Akermann	Endglieder-formel		
1	Myrtenol	0,9763	+46,49	1,95	14,678	+0,0318	+0,0316	673,7	120,2
2	Dimyrtenyl	0,9521	+13,79	1,54	6,4185	—0,1209	+0,1237	954,4	—
3	Methyl-Myrtenyl	0,8697	+ 33,96	1,86	11,3795	+0,0114	+0,0110	705,6	75,4
4	Aethyl-Myrtenyl	0,8662	+21,97	1,81	7,7342	—0,00496	—0,0045	731,5	—
5	Propyl-Myrtenyl	0,8624	+ 21,63	1,82	7,4913	—0,00027	—0,00012	724,0	—
6	Phenyl-Myrtenyl	0,9712	+ 29,48	1,95	9,3119	+0,0306	+0,0306	674,0	117,9
7	Benzyl-Myrtenyl	0,9633	+16,18	1,85	5,4849	+0,0078	+0,0064	712,6	63,1
8	Phenäthyl-Myrtenyl I. . .	0,9575	—15,27	2,24	4,0868	+0,0803	+0,0799	601,3	170,4
9	Phenäthyl-Myrtenyl II. .	0,9575	— 4,58	2,81	0,9792	+0,1314	+0,1288	544,9	197,6
10	Phenylpropyl-Myrtenyl . .	0,9522	+ 4.95	1,62	2,0994	—0,0822	—0,0760	871,2	—
11	Phenyläthylen-Myrtenyl .	0,9683	+13,05	1,54	5,8792	—0,1066	—0,1025	944,2	—
12	Phenylacetylen-Myrtenyl .	0,9896	+18,72	1,57	8,4001	—0,1045	—0,1078	920,0	—
13	Acetonyl-Myrtenyl . . .	0,9516	+26,72	1,95	8,3767	+0,0323	+0,0321	672,3	120,7
14	Myrtenal	0,9898	+ 15,68	1,48	7,9969	—0,1685	—0,1715	1050,1	—



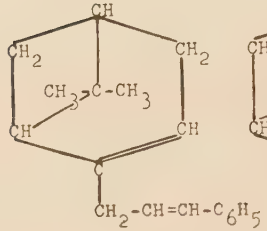
I. Myrtenol



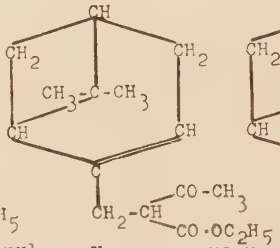
II.



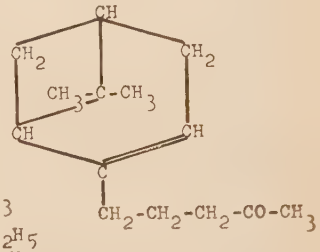
III. Phenylacetylenmyrtenyl



IV. Phenyläthylenmyrtenyl

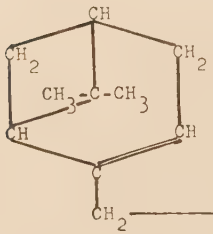


V.

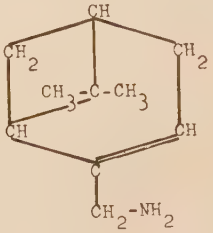


VI. Homomyrtenylmethylketon

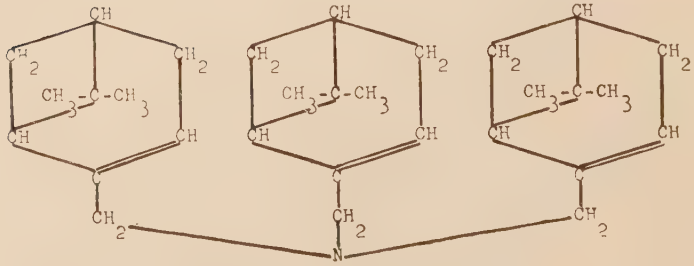
Myrtenylacetessigester



VII. Dimyrtenyl



VIII. Myrtenylamin



IX Tert. Myrtenylamin

Resultate.

I. Myrtenoldarstellung.

Bei der Gewinnung des Myrtenols erwies sich das Reinigen über Myrtenylcalciumphtalat als vorteilhaft.

II. Einwirkung von Myrtenylbromid auf Magnesium und Aether.
Myrtenylmagnesiumbromid bildet sich in schlechter Ausbeute. In erster Linie entsteht unter Zusammenlagerung zweier Myrtenylradikale Dimyrtenyl.

III. Kohlenwasserstoffsynthesen mit Myrtenylbromid.

a) Aliphatische Reihe: Methylmyrtenyl, Aethylmyrtenyl, Propylmyrtenyl.

b) Aromatische Reihe: Phenylmyrtenyl, Benzylmyrtenyl, Phenyläthylmyrtenyl, Phenylpropylmyrtenyl; Phenyläthylenmyrtenyl und Phenylacetylenmyrtenyl.

IV. Sauerstoffhaltige Myrtenolderivate.

a) Kondensation mit Natriumacetessigester: Myrtenylacetessigester und -semicarbazon, Homomyrtenylmethylketon u. -semicarbazon.

b) Oxydation von Myrtenol zu Myrtenal.

c) Verseifung von Myrtenylnitril zu Homomyrtensäure. Calciumsalz.

V. Stickstoffhaltige Myrtenolderivate.
Myrtenylphtalimid, Myrtenylphtalaminsäure, prim. Myrtenylamin, Myrtenylphenylthioharnstoff; tert. Myrtenylamin, tert. Myrtenylaminchlorhydrat; Myrtenylnitril.

VI. Optische Untersuchung der synthetisierten Kohlenwasserstoffe, des Homomyrtenylmethylketons und des Myrtenals.

Vita.

Ich, Gustav, August, Carl, Alwin Héritier, von Basel, wurde geb. am 26. Mai 1899, als Sohn des Gutsbesitzers und Bürgermeisters Louis Héritier und seiner Gattin Emilie, geb. Mazet, in Gewissenruh, einer provençalisch-piemontesischen Waldensersiedlung an der Weser, (Reg.-Bez. Cassel).

Nach Absolvierung dreier Klassen der untern Realschule durchlief ich die Kantonale Handelsschule (Handelsabteilung der obern Realschule) in Basel und bestand 1917 die Diplom-, 1918 die Reifeprüfung.

Im Sommer des gleichen Jahres kam ich als Hörer an die Universität Basel, besuchte vom Januar 1919 an die vierte und fünfte Klasse der obern Realschule (Realabteilung), erwarb im Herbst das zweite Maturitätszeugnis, um vom Wintersemester 1919/20 an Naturwissenschaften, Nationalökonomie und Sociologie an der Basler Hochschule zu studieren.

Vorexamina legte ich ab in den Fächern anorganische und physikalische Chemie im Wintersemester 1922/23 und in organischer Chemie im Wintersemester 1924/25.

Die meiner Dissertation zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten wurden im Januar 1925 begonnen, um im November 1926 zu Ende geführt zu werden. Ich bin meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausführte, für sein Entgegenkommen, seine Ratschläge und Anregungen stets zu Dank verpflichtet.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Practica und Seminarien der Herren Professoren, Docenten und Lectoren:

A. L. Bernoulli, St. Bauer, A. Buxtorf, Fr. Bürki, P. Casparis, Fr. Fichter, E. St. Faust, A. Hagenbach, K. Joël, A. Janner, H. Kreis, M. Knapp, R. Michels, H. Preiswerk, H. Rupe, P. Ruggli, C. Schmidt (†), A. Schmid, E. Walser und L. Zehnder.

Ihnen allen, ganz besonders den Herren Professoren Bauer, Bernoulli, Fichter, Hagenbach, Michels und Rupe, spreche ich für den auf mich ausgeübten Einfluss und das mir bezeugte Wohlwollen meinen bleibenden Dank aus.